

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

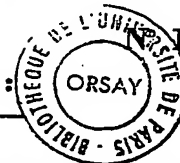
SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 117.767

Classification internationale :



1.547.516

C 10 g

Procédé intégral combinant le cracking hydrogénant et le traitement d'épuration par l'hydrogène.

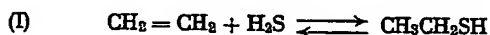
Société dite : UNION OIL COMPANY OF CALIFORNIA résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 11 août 1967, à 15<sup>h</sup> 49<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 21 octobre 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 48 du 29 novembre 1968.)

Cette invention concerne l'hydrocracking (cracking hydrogénant) catalytique des hydrocarbures à point d'ébullition élevé pour produire d'autres hydrocarbures à point d'ébullition relativement moins élevé et a trait, plus particulièrement, à des méthodes de production de produits adoucis (doctor process) faisant suite à des opérations d'hydrocracking effectuées en présence du soufre. On a découvert récemment que dans certaines opérations d'hydrocracking qu'on va décrire ci-dessous, les produits hydrocraqués, particulièrement les fractions à point d'ébullition le plus bas, sont contaminés par des produits indésirables tels que des mercaptans, même dans le cas où le produit de base admis dans la zone d'hydrocraquage est exempt de ces mercaptans. Ces derniers sont entièrement produits par synthèse pendant ou après l'opération d'hydrocracking, par la réaction des oléfines sur le sulfure d'hydrogène, comme le montre la formule ci-dessous :



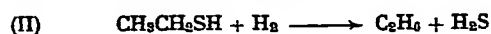
Selon la présente invention, il est montré que la formation de produits acides par l'hydrocracking peut être très simplement et très économiquement évitée sans avoir recours au post-traitement conventionnel de séparation en faisant passer la totalité du gaz se dégageant de l'appareil hydrocraqueur, à travers une faible couche de produits granulaires catalytiques de traitement à l'hydrogène dans des conditions de pression et de température pratiquement les mêmes que celles employées dans ledit appareil hydrocraqueur. Le catalyseur de traitement par l'hydrogène, ou hydrotraitement, peut être un de ceux dont l'activité de cracking est sensiblement plus basse que celle des produits que l'on emploie comme base dans l'opération d'hydrocracking proprement dite. De cette manière, ce traitement ne doit pas être considéré comme un post-traitement séparé, car il ne comprend pas des opérations auxiliaires telles que refroidissement, réduction de

pression ou condensation, pas plus qu'il ne requiert d'équipement de traitement séparé. Selon un mode préféré de fonctionnement, une faible couche du catalyseur requis pour le traitement à l'hydrogène est simplement placée dans le réacteur d'hydrocracking à son extrémité côté dégagement, ce qui normalement n'exige pas plus de 5 à 10 % d'augmentation des dimensions du réacteur. L'utilisation d'un réacteur de traitement séparé n'est, cependant, pas exclue, car dans quelques cas, il peut apparaître désirable pour régénérer le catalyseur d'hydrocracking à des intervalles de temps différents de ceux concernant le catalyseur de traitement par l'hydrogène.

L'invention est particulièrement utile dans le type d'opération hydrosouraffinage-hydrocracking exposé dans le brevet U.S. n° 3.159.568, dans lequel le produit de base à traiter est d'abord soumis à une opération d'hydrosouraffinage conventionnel par catalyseur pour décomposer les composés organiques de soufre et d'azote, de sorte que la totalité du sulfure d'hydrogène qui s'en dégage passe alors à travers l'hydrocraqueur catalytique. Dans ce mode d'opération, le gaz se dégageant de l'hydrosouraffineur, est normalement exempt de mercaptans et du fait que la phase ultérieure d'hydrocracking est effectuée à d'assez hautes pressions d'hydrogène, ce qui permettrait, en principe, de saturer toutes les oléfines, il a été curieux de constater que les fractions d'essence légère récupérées à la sortie de l'hydrocraqueur contenaient, cependant, quelque 20-200 ppm (parties par million) de mercaptan. Une enquête ultérieure a montré que de petites quantités d'oléfinas étaient présentes dans les gaz de dégagement de l'hydrocraqueur, quantités suffisantes pour expliquer la formation de mercaptans suivant le mécanisme montré dans la formule (I) ci-dessus. La formation d'oléfinas en quantités suffisantes pour amener à des produits reconnus acides par le « doctor process », doit être attribuée à l'utilisation de basses pressions d'hydrocracking, inférieures à 210 bars

absolus et/ou à l'utilisation de catalyseurs d'hydrocracking possédant un rapport élevé de cracking/hydrogénation tel que les oléfines sont formées par des réactions de cracking à un taux plus rapide qu'elles ne peuvent être hydrogénées. Le problème n'est pas normalement posé pour des pressions d'hydrocracking élevées, ou lorsque des catalyseurs conventionnels d'hydrocracking ayant un rapport cracking/hydrogénation plus bas, sont employés.

Les considérations cinétiques et thermodynamiques intervenant dans la formation d'oléfines et de mercaptans et dans l'élimination des mercaptans par le procédé nouveau de cette invention, sont complexes et il n'est donc pas question de limiter la portée de ladite invention à n'importe quelle explication théorique des résultats obtenus. Il doit apparaître, cependant, que la technique du post-traitement par l'hydrogène réduit le degré de concentration des mercaptans, premièrement par la désulfuration conventionnelle par l'hydrogène, comme le montre la formule ci-dessous :



et deuxièmement, en hydrogénant les oléfines, empêchant ainsi, la formation ultérieure de mercaptans. On constate avec surprise que ce résultat désirable pouvait être obtenu sans changer la concentration molaire des agents réagissant ou les conditions de base du processus, en modifiant simplement le rapport cracking/hydrogénation du catalyseur à la sortie du réacteur.

Un autre aspect important de l'invention, réside dans le maintien de conditions de traitement par l'hydrogène qui sont sélectives pour l'hydrogénation des oléfines et l'hydro-décomposition des mercaptans s'opposant à l'hydrogénation des hydrocarbures aromatiques. Outre l'élimination de l'odeur désagréable des mercaptans dans les essences, le but le plus important du procédé est d'obtenir des essences à haut indice d'octane. Le soufre mercaptan est beaucoup plus indésirable que les autres formes de soufre en ce qui concerne la susceptibilité au plomb, c'est-à-dire, la réponse de l'essence à l'amélioration de l'indice d'octane par le plomb tétraéthyl. En éliminant le soufre mercaptan dans le produit, une amélioration substantielle est obtenue en ce qui concerne cette susceptibilité au plomb, toutes choses étant égales par ailleurs. Cependant, cet avantage pourrait disparaître presque complètement si en éliminant les mercaptans, une proportion importante d'hydrocarbures aromatiques était en même temps hydrogénée, puisque ces aromatiques contribuent, dans une grande proportion, à relever l'indice d'octane.

C'est pourquoi il est essentiel de mettre en œuvre des conditions de traitement par l'hydrogène qui puissent, effectivement, éliminer le mercaptan sans

provoquer, pour cela, une hydrogénation importante des hydrocarbures aromatiques. Pour atteindre cet objectif, on a trouvé que de grands débits horaires de liquide entre 8 et 30, par exemple, devaient être maintenus dans la zone de traitement. Ce facteur doit être, évidemment, en liaison directe avec l'activité spécifique d'hydrogénation du catalyseur, les grands débits étant utilisés conjointement avec les catalyseurs les plus actifs et les débits plus bas conjointement avec le catalyseur moins actifs. Dans tous les cas, cependant, il est souhaitable de limiter le débit à des valeurs qui sont suffisamment basses pour réduire la teneur en mercaptans de l'essence sortant à 110 °C au-dessous du niveau d'adoucissement selon le « doctor-princess », mais suffisamment élevées pour que le nombre d'octane de l'essence produite soit au moins égale au nombre d'octane de la fraction d'essence correspondant au produit de dégagement de la couche catalytique d'hydrocracking. Pour remplir ces conditions, l'essence légère doit contenir moins de 5 ppm de soufre mercaptan, quoique ce chiffre puisse varier légèrement d'une essence à l'autre.

Référence est maintenant faite au dessin ci-joint qui est un schéma simplifié montrant une réalisation de l'invention. Le gas-oil à traiter est amené par la canalisation 2, mélangé avec l'hydrogène de recyclage de la canalisation 4, préchauffé aux températures convenant à l'hydroraffinage dans le préchauffeur 6 et amené ensuite directement dans l'hydro-raffineur 8 où le procédé d'hydroraffinage se déroule dans des conditions conventionnelles. Les catalyseurs d'hydroraffinage convenables sont décrits plus particulièrement ci-après, les conditions du procédé d'hydroraffinage sont les suivantes :

#### Conditions d'hydroraffinage

	Gamme élargie	Gamme préférée
Température, °C. ....	318-455	345-410
Pressions, bars absolus .....	28-280	56-175
Débits horaires de liquide .....	0,2-10	0,8-5
Rapport H <sub>2</sub> /produit à traiter...	0.5-20	2-12

Les conditions ci-dessus sont convenablement adaptées pour réduire la teneur en azote organique du produit de base aux environs de 100 ppm et, de préférence, aux environs de 25 ppm. Sous ces conditions, la teneur en soufre organique sera généralement réduite au-dessous de 10 ppm.

La totalité du produit hydroraffiné provenant de l'appareil hydroraffineur 8, y compris le gaz ammoniac et le sulfure d'hydrogène qui s'y est formé, est extraite par la canalisation 10 et transférée, au

travers de l'échangeur de température 12, dans l'appareil hydrocraqueur et hydrotraiteur 14. L'échangeur de température 12 est destiné à régler d'une façon convenable la température du produit à traiter dans la zone catalytique d'hydrocracking 15; ceci peut exiger soit un refroidissement, soit un réchauffage, suivant les températures respectives d'hydroraffinage et d'hydrocracking utilisées. Les conditions du processus d'hydrocracking dans la zone 15 sont convenablement réglées pour fournir environ 20 à 70 % d'essence de conversion par passe, tout en autorisant des intervalles de régénération relativement grands s'étendant, par exemple, de 2 à 12 mois ou davantage. Dans ce but, on doit comprendre que de hautes pressions seront normalement utilisées conjointement avec de hautes températures, alors que des pressions plus basses seront généralement utilisées conjointement à des températures également plus basses. La gamme des conditions opératoires d'hydrocracking est la suivante :

*Conditions d'hydrocracking*

	Gamme élargie	Gamme préférée
Température, °C .....	288-455	345-427
Pressions, bars absolus .....	28-210	56-175
Débats horaires du produit ....	0,5-10	1-5
Rapport H <sub>2</sub> /produits à traiter ..	0,5-20	2-12

Sous les conditions d'hydrocracking précédentes et en utilisant les catalyseurs d'hydrocracking décrits ci-après, on a découvert que des quantités indésirables de mercaptans sont engendrées partout où le rapport total en poids soufre/produit à traiter (y compris toute quantité de soufre contenue dans l'hydrogène recyclé), est considérablement plus grand que 0,01 % en poids, le problème ne devenant réellement sérieux que lorsque ce pourcentage en poids de soufre est supérieur à 0,1.

La totalité des produits de dégagement de la zone catalytique d'hydrocracking passe directement au travers de la zone catalytique d'hydrotraitement 16 située à la partie inférieure de la tour, dans laquelle la décomposition par l'hydrogène des mercaptans et l'hydrogénation des oléfines a lieu. Comme on l'a noté ci-dessus, les conditions régnant dans la zone d'hydrotraitement 16 sont sensiblement les mêmes que celles de la zone d'hydrocracking 15, sauf que des débits plus importants sont utilisés, s'étendant approximativement entre 8 et 30, de préférence entre 10 et 20.

Les produits de dégagement de la zone d'hydrotraitement 16 sont extraits par la canalisation 18, partiellement refroidis et condensés dans l'échan-

geur de température 20 jusqu'à une température de 93-204 °C et mélangés dans la canalisation 22 avec de l'eau de rinçage injectée dans la canalisation 24. Le mélange ainsi obtenu est alors refroidi davantage dans l'échangeur de température 26 jusqu'à des températures oscillant, par exemple, entre 10-93 °C puis transférés dans le séparateur à haute pression 28 à partir duquel l'eau de rinçage usée contenant du gaz ammoniac et du sulfure d'ammonium dissous, est évacuée par l'intermédiaire de la canalisation 30. Le gaz enrichi en hydrogène est extrait par la canalisation 32 et recyclé dans la canalisation 2 par l'intermédiaire de la canalisation 4. Le produit liquide condensé est amené par la canalisation 34 dans le séparateur à basse pression 36 d'où les gaz légers d'hydrocarbures sont aspirés par l'intermédiaire de la canalisation 38. Le liquide condensé sous basse pression est alors transféré par l'intermédiaire de la canalisation 40 à la tour de fonctionnement 42 à partir de laquelle le produit adouci (« doctor process ») C<sub>4</sub> + essence est extrait à la partie supérieure par la canalisation 44 alors que le fluide non converti dont le point d'ébullition se situe aux environs de 177-204 °C est recueilli comme « fond de tour » par l'intermédiaire de la canalisation 46. Ce produit non converti peut être utilisé comme carburant de réacteurs, de moteurs diesels, etc., ou bien peut être recyclé dans la zone d'hydrocracking 15 pour une nouvelle conversion en essence, ou enfin être envoyé pour une seconde phase d'hydrocracking (non montrée dans la figure) effectuée, pratiquement, en l'absence d'ammoniac, cette phase pouvant être réalisée, de ce fait, à des températures nettement inférieures à celles de la zone 15.

*Catalyseurs d'hydroraffinage.*

Les catalyseurs d'hydroraffinage pouvant être employés dans l'hydroraffineur 8 peuvent être l'un quelconque des oxydes et/ou des sulfures des métaux de transition et, plus spécialement, un oxyde ou sulfure d'un métal du groupe VIII (particulièrement cobalt ou nickel) mélangé à un oxyde ou sulfure d'un métal du groupe VI B (de préférence du molybdène ou du tungstène). De tels catalyseurs sont disposés, de préférence, sur un support adsorbant en proportions s'étendant entre 2 % et 25 % en poids. Les supports convenables sont, en général, des oxydes inorganiques difficilement réductibles tels que l'alumine, la silice, le zirconia, l'oxyde de titane et certaines terres comme la bauxite ou la bentonite, etc... De préférence, le support ne doit pas présenter d'activité de cracking ou en présenter très peu et, de ce fait, les supports acides ayant un indice d'activité de cracking en catégorie A supérieur à 20, sont à proscrire. Le support préféré est constitué par l'alumine activée et, plus particulièrement, par l'alumine activée conte-

nant environ 3-15 % en poids de gel de silice co-précipité.

Les catalyseurs d'hydroraffinage préférés consistent en sulfure de nickel ou sulfure plus oxyde de molybdène ou oxyde supporté par un mélange d'alumine stabilisée et de silice. Des compositions contenant entre 1 et 5 % de Ni, 3 % et 20 % de Mo, 3 % et 15 % de  $\text{SiO}_2$  et le reste en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et dans lesquelles le rapport atomique Ni/Mo se situe approximativement entre 0,2 et 4, sont plus particulièrement recommandées.

#### Catalyseurs d'hydrocracking.

Les catalyseurs d'hydrocracking employés ici peuvent consister en toutes combinaisons d'un métal hydrogénant du groupe VIII déposé sur un lit de cracking solide ayant une activité de cracking plus grande que celle correspondant à l'indice d'activité 40 de la catégorie A et, de préférence, sensiblement supérieur à 50. « L'indice d'activité » d'un catalyseur est numériquement égal au pourcentage en volume d'essence produite dans l'essai standard d'activité de la catégorie A décrit dans le *National Petroleum News*, du 2 août 1944, volume 36, page R-537. Les conditions de cet essai sont trop sévères pour donner une évaluation précise de l'activité de quelques-uns des catalyseurs de cracking nouveaux, par exemple ceux comprenant certains filtres moléculaires « décationisés » qui vont être décrits ci-après. Dans le cas de ces catalyseurs hautement actifs, les conditions standard de l'essai résultant en une conversion à peu près complète du produit à traiter en gaz humide ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), avec peu ou pas de production d'essence.

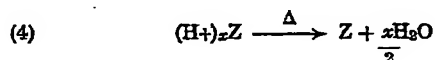
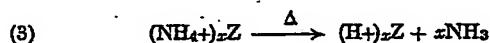
Les éléments de cracking hautement actifs qui ont le plus tendance à donner lieu à la formation de mercaptans indésirables, sont ceux qui, lorsque soumis à l'essai standard d'activité de la catégorie A, vont produire soit plus de 40-50 % en volume d'essence (« Indice d'activité ») ou produire des quantités moindres d'essence en raison du fait que plus de 40-50 % du produit traité est converti en hydrocarbures  $\text{C}_1\text{-C}_4$ . L'une et l'autre de ces variantes sont connues sous la dénomination suivante : « activité plus grande que celle correspondant à « l'indice d'activité » de la catégorie A égal à 40" (ou 50).

Des exemples d'éléments catalytiques d'hydrocracking envisagés dans cette invention, comprennent des composés mixtes de gel de silice-alumine, silice-magnésie, silice-zircone, alumine-oxyde de bore, silice-oxyde de titane, silice-zircone-oxyde de titane, des terres acides traitées et d'autres matériaux similaires. Des phosphates métalliques acides, tel que le phosphate d'aluminium, peuvent être également employés. Cependant, l'invention concerne plus particulièrement l'utilisation de catalyseurs d'hydrocracking basés sur des filtres moléculaires zéolitiques cristallins d'alumino-silicate ayant des diamètres de

pores relativement uniformes d'environ 6-14 Å, dans lesquels les cations zéolitiques comprennent une notable proportion d'ions d'hydrogène et/ou des ions métalliques polyvalents. Ces zéolites cristallins peuvent être employés seuls comme éléments de cracking, ou être mélangés avec un ou plusieurs produits amorphes tels que des gels mixtes de silice et d'alumine. Des filtres moléculaires convenables comprennent, par exemple, ceux correspondant aux types de cristaux X, Y ou L.

Une classe particulièrement active et utile de zéolites de cracking est celle possédant un rapport molaire élevé de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , par exemple, situé approximativement, entre 3 et 10. Pour une activité maximale de conversion de gazoil en essence, les zéolites préférés sont ceux ayant des diamètres de pores de cristaux compris entre 8-12 Å et dans lesquels le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  se situe entre 3 et 6. Un exemple particulier d'un zéolite faisant partie de ce groupe préféré, est le filtre moléculaire synthétique Y.

Des filtres moléculaires zéolites naturels se rencontrent normalement sous la forme sodium, sous la forme terre métallique alcaline ou sous des formes mélangées. Normalement, les filtres moléculaires synthétiques sont préparés sous forme de sodium. Dans tous les cas, pour l'utilisation en tant qu'élément de cracking, il est préférable que la plupart sinon tous les métaux monovalents zéolitiques originaux soient des échangeurs d'ions avec un métal polyvalent, ou avec un sel d'ammonium en chauffant pour décomposer les ions d'ammonium zéolitique, laissant à leur place des ions d'hydrogène et/ou des sièges d'échange qui ont été réellement décationisés par une autre extraction d'eau.



Il existe quelque incertitude quant à savoir si le chauffage des zéolites ammonium produit une zéolite hydrogène ou une zéolite vraiment décationisée, mais il est clair que : a. Les zéolites hydrogène sont formées à partir d'une décomposition thermique initiale du zéolite ammonium, et b. Si une véritable décationisation intervient par suite d'un chauffage supplémentaire des zéolites hydrogènes, les zéolites décationisées possèdent également l'activité catalytique désirable. L'une et l'autre de ces formes, ainsi, du reste, que les formes mélangées, sont désignées dans ce texte comme étant « métal-cation-déficient ». Les zéolites hydrogène ou « décationisées » Y sont plus particulièrement décrites dans le brevet U.S. n° 3.130.006.

Les zéolites mélangées polyvalentes métal-hydrogène peuvent être préparées par un échange d'ions

avec un sel d'ammonium, puis en refaisant un échange partiel avec un sel métallique polyvalent et ensuite en procédant à une calcination. Les cations des métaux polyvalents convenables correspondent au magnésium, au calcium, au zinc, aux métaux de terres rares, au chrome, au nickel, etc..., ou, en d'autres termes, à tous les métaux polyvalents du groupe I B jusqu'à ceux du groupe VIII. Les métaux polyvalents préférés sont ceux des terres alcalines, le zinc et ceux des terres rares.

Les éléments de cracking précédents sont combinés par imprégnation, en partant d'environ 0,5 % à 25 % (basé sur le métal à l'état libre) d'un métal promoteur hydrogénant du groupe VI, par exemple, un oxyde ou sulfure de cobalt, de nickel ou des métaux libres correspondants, ou d'une de leurs quelconques combinaisons. Comme variante, des proportions encore plus petites oscillant entre 0,05 % et 2 % de métaux nobles tels que platine, palladium, rodhium ou iridium, peuvent être employées.

Dans le cas d'éléments de cracking du type zéolitique, il est désirable de déposer le métal hydrogénant sur ces éléments par échange d'ions. Ceci peut être obtenu en faisant digérer la zéolite dans une solution aqueuse d'un composé convenable du métal désiré, dans laquelle le métal est présent sous une forme cationique et en opérant ensuite une réduction pour former le métal libre comme on le décrit, par exemple, dans le brevet belge n° 598.695.

#### *Catalyseurs d'hydrotraitement.*

Les catalyseurs d'hydrotraitement convenables pour l'application de cette invention, comprennent les métaux du groupe VI B et/ou ceux du groupe VIII ainsi que leurs oxydes ou sulfures disposés sur un support adsorbant ayant un indice d'activité de cracking de la catégorie A en dessous de 20 et, de préférence, en dessous de 15. Les supports convenables comprennent, en général, des oxydes inorganiques difficilement réductibles, par exemple, l'alumine, la silice, la zircone, l'oxyde de titane, les terres telles que bauxite, bentonite, etc... Le groupe entier des catalyseurs d'hydroraffinage décrit ci-dessus, constitue un groupe préféré de catalyseurs d'hydrotraitement, particulièrement ceux qui comprennent essentiellement du sulfure de molybdène ou du sulfure de tungstène avec ou sans sulfure de cobalt et/ou de nickel d'appoint. Ces catalyseurs paraissent montrer à la fois une activité désulfurante optimale, et une activité minimale d'hydrogénation des aromatiques. D'autres catalyseurs d'hydrotraitement pouvant être utilisés avec moins d'avantages, comprennent les métaux du groupe VIII tels que nickel, platine, palladium ou similaires incorporés dans un support en alumine ou en tout autre produit neutre au point de vue cracking. De préférence, le catalyseur d'hydrotraitement est soumis à une opération de présulfuration avant usage.

#### *Fluides traités.*

Les fluides de base pouvant être traités comprennent en général, toute fraction de produit pétrolier dont le point d'ébullition est au-dessus de celui du produit qu'on désire obtenir. En ce qui concerne la production de l'essence, ces fluides comprennent principalement les gasoils directement dérivés du raffinage du pétrole, les gasoils provenant de la distillation du coke, des produits désasphaltés, des produits de recyclage dérivés des opérations de cracking thermique ou catalytique ou de produits similaires. Ces produits peuvent être dérivés du pétrole brut, de goudrons, de schistes bitumineux, de produits d'hydrogénation de la houille ou de produits similaires. Plus spécialement, il est préférable d'utiliser des fluides dont le point d'ébullition se trouve entre 205 et 535 °C et contenant au moins 20 % en volume d'hydrocarbures aromatiques. De tels produits peuvent contenir jusqu'à environ 2 % en poids d'azote et jusqu'à environ 4 % en poids de soufre. Les produits qui contiennent moins de 100 ppm d'azote peuvent être soumis directement à l'hydrocracking sans subir un traitement préalable d'hydroraffinage, mais si la teneur en azote se situe au-dessus de 100 ppm, il est préférable de soumettre le produit à un traitement préalable d'hydroraffinage pour réduire la teneur en azote à moins de 50 ppm.

Les exemples suivants sont cités pour illustrer certaines modalités de l'invention et les résultats qu'on peut en obtenir, mais il ne constituent en aucune façon une limitation dans son objet (dans tous ces exemples, un gaz de recyclage acide a été employé, gaz qui influence, autant que le fluide à traiter lui-même, la teneur en soufre du mélange).

*Exemple 1.* — Cet exemple illustre le problème de base de la synthèse du mercaptan qui se pose lorsqu'un lit catalyseur d'hydrotraitement n'est pas employé. Le fluide à traiter est un mélange comprenant un gasoil direct de Californie et un gasoil recyclé de cracking catalytique, qui est soumis à un traitement intégral d'hydroraffinage-hydrocracking, comme montré dans le dessin annexé (mais sans lit de catalyseur d'hydrotraitement 16). Le produit à traiter a une densité de 24° Baumé, un point d'ébullition de 195-455 °C et contient 1,03 % en poids de soufre et 0,15 % en poids d'azote. Le catalyseur d'hydroraffinage employé est l'équivalent sulfuré de 3 % d'oxyde de nickel et 15 % d'oxyde de molybdène, disposé sur un support d'alumine stabilisée par l'addition de 5 % de SiO<sub>2</sub>, sous forme de grains de 3,2 mm. Le catalyseur d'hydrocracking est un mélange d'environ 80 % en poids d'une zéolite filtre moléculaire Y contenant 0,5 % en poids de palladium et 20 % en poids d'un liant à base d'alumine activée contenant 0,3 % en poids de palladium. La base de cracking à filtre moléculaire Y a un rapport molaire SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d'environ 4, 7, 35 % de la capacité d'échange des ions zéolitiques étant assurés

par les ions de magnésium (3 % en poids de  $MgO$ ), environ 10 % par ions de sodium et le solde par les ions d'hydrogène. Les conditions respectives du processus sont les suivantes :

TABLEAU I

	Hydro- raffineur	Hydro- craqueur
Température, °C (moyenne du lit).....	390	392
Pressions, bars absolus .....	85	85
Débit horaire du produit. ....	0,75	1,5
H <sub>2</sub> /hydrocarbure .....	5 500	7 500

La fraction d'essence légère (point d'ébullition entre 10 et 110 °C) récupérée de la phase d'hydrocracking, se trouve contenir environ 40 ppm de soufre mercaptan et a un indice d'octane de 96,2 (FI + 3 ml TEL (plomb tétraéthyl). L'essence de point d'ébullition variant entre 110 et 204 °C, a un nombre d'octane de 84,1.

Le catalyseur d'hydrocracking de filtre moléculaire Y employé dans cet exemple, lorsqu'il est soumis au test d'activité de cracking de la catégorie A, donne, pratiquement, une conversion complète du produit traité en gaz  $CIC_4$  sans aucune production d'essence mesurable. Son activité de cracking est ainsi beaucoup plus élevée que l'activité correspondant à un indice d'activité de 50.

Dans une autre opération d'hydrocracking utilisant le même catalyseur, mais un fluide à traiter dont le point d'ébullition se situe entre 204 et 335 °C et contenant 0,73 % en poids de soufre, tout en étant soumis à une pression de 53 bars absolus et à une température de 350 °C, la teneur en mercaptan de l'essence légère est de 400-500 ppm démontrant ainsi que les basses pressions utilisées dans hydrocracking sont le principal facteur de formation de mercaptans.

*Exemple 2.* — Une autre opération d'hydrorafinage-hydrocracking est effectuée en utilisant le même fluide à traiter, les mêmes catalyseurs et pratiquement les mêmes conditions que celles décrites dans la première partie de l'exemple 1, sauf qu'un lit de faible épaisseur composé d'un catalyseur à base d'oxyde de molybdène-alumine (11 % en poids de  $MoO_3$ -5 % en poids de  $Al_2O_3$ ) est disposé dans l'appareil hydrocraqueur à la sortie de dégagement de celui-ci, et suffisant pour fournir un débit horaire de fluide de 15. Dans ce cas, l'essence obtenue, ayant un point d'ébullition oscillant entre 10 et 110 °C, présente une teneur de 2 ppm en soufre mercaptan et a un indice d'octane de 96,8. Ain-

si, une essence légère adoucie (doctor process) est obtenue avec une augmentation réelle de l'indice d'octane. L'essence dont le point d'ébullition varie entre 110 et 204 °C a un indice d'octane de 87,5.

*Exemple 3.* — Une autre opération d'hydrorafinage-hydrocracking est effectuée selon les conditions générales de l'exemple 2, sauf que le catalyseur d'hydrotraitement est à base de nickel-molybdène-alumine, identique en composition au catalyseur d'hydrorafinage utilisé dans l'opération d'hydrorafinage décrite dans l'exemple 1. Le débit horaire du fluide à traiter par rapport au catalyseur d'hydrotraitement est de 15, et dans ce cas, l'essence légère de point d'ébullition variant entre 20 et 110 °C, obtenue sur une période de plusieurs jours, présente une teneur en soufre mercaptan variant entre 0,8 et 3,3 ppm. L'indice d'octane de cette essence légère est de 96,6 et celui de la fraction de point d'ébullition variant entre 110 et 204 °C, est de 87,5 %.

*Exemple 4.* — Une autre opération d'hydrorafinage - hydrocracking - hydrotraitement est effectuée selon les dispositions générales des exemples précédents, en utilisant un fluide à traiter moins réfractaire contenant seulement 0,35 % en poids de soufre, et en utilisant un catalyseur d'hydrotraitement comportant 0,5 % en poids de platine sur support alumine. Le débit horaire sur le catalyseur d'hydrotraitement est de 15, et dans ce cas, l'essence de point d'ébullition variant entre 10 et 110 °C contient seulement 2 ppm de soufre mercaptan. Sans la présence du lit d'hydrotraitement, ce fluide à traiter donnerait une essence de point d'ébullition variant entre 10 et 110 °C et contenant environ 15 à 20 ppm de soufre mercaptan.

*Exemple 5.* — Une autre opération d'hydrorafinage-hydrocracking est effectuée selon les dispositions de l'exemple 1 (pas d'hydrotraitement), sauf qu'un autre gasoil à traiter ayant une densité de 29,6° Baumé, un point d'ébullition variant entre 195 et 390 °C, contenant 0,46 % en poids de soufre et 0,041 % en poids d'azote, est utilisé. Dans ce cas, l'hydrocarbure non converti, de point d'ébullition supérieur à 204 °C, est recyclé dans la zone d'hydrocracking, donnant ainsi une teneur résultante du fluide à traiter en soufre de 0,3 % en poids. Sous ces conditions, une essence légère de point d'ébullition variant entre 10 et 110 °C, contenant 12 ppm de soufre mercaptan et présentant un indice d'octane de 96,3, est obtenue.

*Exemple 6.* — La procédure opératoire de l'exemple 5 est répétée sauf qu'après le passage dans le lit du catalyseur d'hydrocracking, on emploie un catalyseur d'hydrotraitement comprenant 0,5 % en poids de palladium disposé sur un support d'alumine activée, le débit par rapport au catalyseur d'hydrotraitement étant de 20. Dans ce cas, l'essence de



point d'ébullition variant entre 10 et 110 °C contient seulement 2-3 ppm de soufre mercaptan et présente un indice d'octane de 96,9. Des résultats sensiblement identiques sont obtenus lorsque au lit de 0,5 % en poids de palladium sur alumine, on subs-

titue un lit de platine sur alumine comme catalyseur d'hydrotraitement.

Afin de pouvoir les comparer, les résultats importants ressortant des exemples précédents sont résumés dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU 2

Exemple	Teneur en soufre du fluide	Hydrotraitement		Essence à point d'ébullition compris entre 10-110 °C	
		Catalyseurs	Débit horaire du fluide	Soufre mercaptan	Indice d'octane (F-1-3 ml/ptl)
	% en poids			ppm	
1.....	1,03	Néant	—	40	96,2
2.....	1,03	Mo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	2	96,8
3.....	1,03	Ni-Mo-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	0,8-3,3	96,6
4.....	0,35	Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	2	—
	0,35	Néant	—	15-20	—
5.....	0,3	Néant	—	12	96,3
	0,3	Pd-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	2-3	96,9
6.....	0,3	ou Pt-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	2-3	96,9

Des résultats sensiblement similaires à ceux donnés dans les exemples ci-dessus sont obtenus lorsque d'autres fluides à traiter et d'autres catalyseurs correspondant à l'objet de l'invention sont utilisés. Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux détails non essentiels décrits ci-dessus, puisque de nombreuses variantes peuvent être réalisées par les hommes de l'art sans se départir, pour cela, de l'objet ou de l'esprit de l'invention.

## RÉSUMÉ

1° Dans un procédé de cracking hydrogénant (hydrocracking) catalytique dans lequel un distillat d'hydrocarbure mélangé à de l'hydrogène et à du sulfure d'hydrogène est mis en contact avec un catalyseur d'hydrocracking actif comprenant un composé hydrogénant métallique du groupe VIII disposé sur un lit de produit réfractaire solide ayant une activité de cracking supérieure à celle correspondant à l'indice d'activité 40 de la catégorie A, ladite mise en contact étant effectuée à des températures élevées et à des pressions variant entre 28 et 210 bars absolus, pour produire une conversion substantielle en hydrocarbures à point d'ébullition plus bas, et dans lequel lesdits hydrocarbures à point d'ébullition plus bas contiennent normalement des mercaptans synthétisés pendant ladite opération d'hydrocracking, une méthode améliorée pour recueillir un produit obtenu par cracking hydrogénant et adouci (doctor-process) comprend le passage de la totalité du fluide de dégagement contenant du soufre et provenant

dudit hydrocracking, à des températures et des pressions sensiblement égales à celles de l'opération d'hydrocracking, au travers d'un lit de catalyseur d'hydrotraitement composé d'un sulfure métallique des groupes VI B et/ou VIII disposé sur un support adsorbant ayant un indice d'activité de cracking inférieur à 20 dans la catégorie A, à un débit horaire de liquide variant entre 8 et 30, et la récupération, à partir de ladite mise en contact, d'un produit hydrocarboné adouci (doctor-process) et à point d'ébullition bas.

2° Dans le procédé selon 1°, le catalyseur d'hydrocracking comprend une faible proportion d'un métal noble hydrogénant du groupe VIII déposé sur un lit de matériau de cracking à filtre moléculaire dans lequel les cations zéolitiques sont principalement des ions d'hydrogène et/ou des ions de métal polyvalent.

3° Dans le procédé selon 1°, le catalyseur d'hydrotraitement est composé d'un sulfure métallique du groupe VI B disposé sur un support adsorbant qui est en principe de l'alumine activée.

4° Un procédé intégral d'hydroraffinage-hydrocracking-hydrotraitement destiné à convertir des gasoils de base contaminés par des produits sulfureux et azotés, en essence adoucie suivant « doctor-process » et à indice d'octane élevé, comprend :

1) Le mélange dudit gazoil de base à de l'hydrogène pour un hydroraffinage catalytique à des températures situées entre 318 et 455 °C et sous des pressions pouvant varier entre 28 et 210 bars absolus, en présence d'un catalyseur d'hydroraffinage

composé d'un sulfure métallique des groupes VI B et/ou VIII disposé sur un support adsorbant ayant un indice d'activité de la catégorie A inférieur à 20, pour convertir les composés azotés et sulfureux en ammoniac et sulfure d'hydrogène, sans pour cela réaliser un cracking important des hydrocarbures;

2) L'hydrocracking catalytique de la totalité du fluide provenant de ladite phase d'hydroraffinage à une température située entre 220 et 455 °C et sous une pression pouvant varier entre 28 et 210 bars absolus, en présence d'une quantité totale de soufre d'au moins 0,01 % en poids du fluide à traiter, en présence d'un catalyseur d'hydrocracking comprenant un métal hydrogénant du groupe VIII sur un lit de matériau de cracking solide réfractaire ayant une activité de cracking supérieure à celle qui correspond à l'indice d'activité de 40 dans la catégorie A, ce qui produit une essence normalement contaminée avec plus de 5 ppm de soufre mercaptan; et

3) Le transfert de la totalité du fluide contenant le soufre provenant de la phase d'hydrocracking a un lit de catalyseur d'hydrotraitement sous des conditions de température et de pression identiques à celles spécifiées pour la phase d'hydrocracking, et sous un débit horaire de fluide pouvant varier entre 8 et 30, ledit catalyseur d'hydrotraitement étant composé d'une faible proportion d'un sulfure métallique des groupes VI B et/ou VIII disposé sur un

support adsorbant ayant un indice d'activité de cracking en catégorie A inférieur à 20, et la récupération d'une essence adoucie (doctor-process) ayant un indice d'octane au moins égal à l'indice d'octane de la fraction d'essence correspondante dans l'effluent de la phase d'hydrocracking.

5° Dans le procédé selon 4°, ledit catalyseur d'hydroraffinage employé dans la phase I est composé d'un sulfure de nickel et d'un sulfure de molybdène disposé sur un support constitué essentiellement par de l'alumine activée.

6° Dans le procédé selon 4°, ledit catalyseur d'hydrocracking comprend une faible proportion d'un métal hydrogénant noble du groupe VIII déposé sur un lit de cracking poreux à filtre moléculaire dans lequel les cations zéolitiques sont principalement des ions d'hydrogène et/ou des ions de métal polyvalent.

7° Dans le procédé selon 4°, ledit catalyseur d'hydrotraitement comprend un sulfure métallique du groupe VI B disposé sur un support adsorbant qui est essentiellement composé d'alumine activée

Société dite :

UNION OIL COMPANY OF CALIFORNIA

Par procuration :

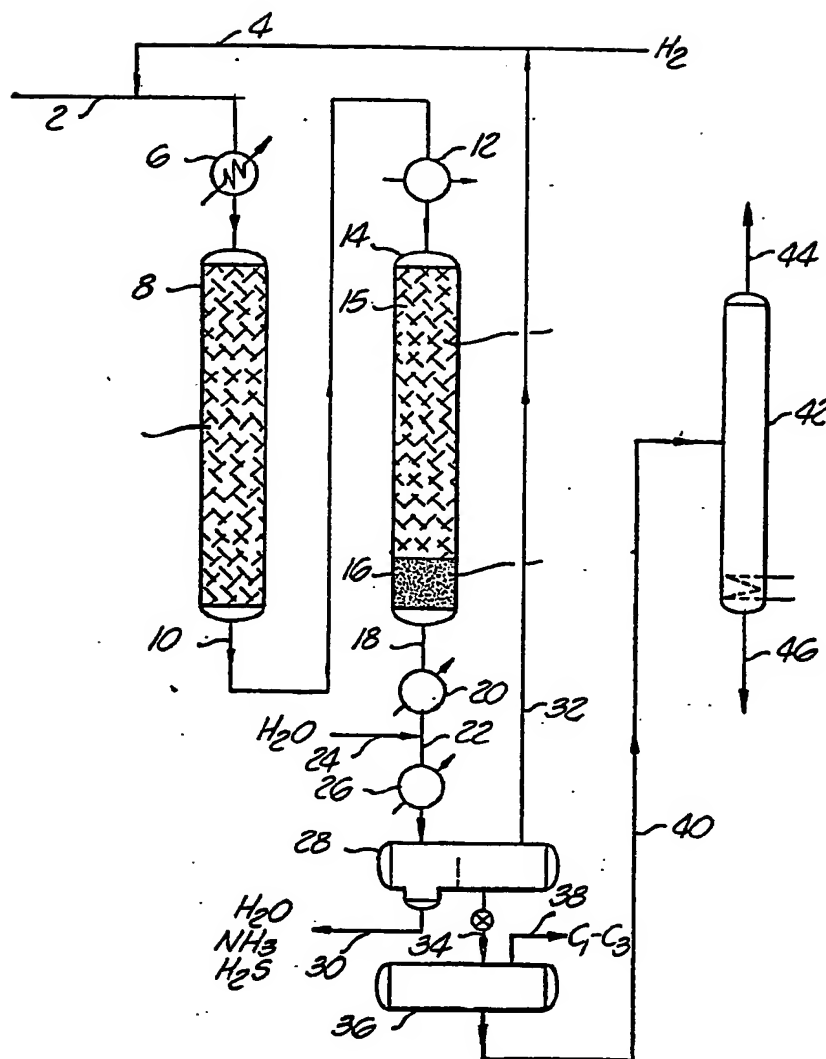
BLÉTRY



N° 1.547.516

Société dite :  
Union Oil Company of California

Pl. unique



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**